

= 1793/4 023



⑮ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 42 972 A 1**

⑤ Int. Cl. 8:  
**C 07 F 9/09**  
C 08 G 18/38  
// C 08 G 79/04

⑳ Aktenzeichen: P 43 42 972.6  
㉑ Anmeldetag: 18. 12. 93  
㉒ Offenlegungstag: 22. 6. 95

DE 43 42 972 A 1

㉓ Anmelder:

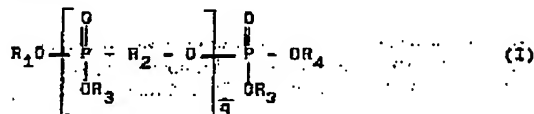
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉔ Erfinder:

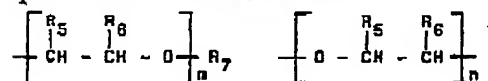
Sicken, Martin, Dipl.-Chem. Dr., 51149 Köln, DE

⑤ Hydroxyalkoxygruppen tragende oligomere Phosphorsäureester, ihre Herstellung und Verwendung

⑤ Die Erfindung betrifft Gemische Hydroxyalkoxygruppen tragender oligomerer Phosphorsäureester der allgemeinen Formel I



wobei  $q$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0,5 bis 10,  
 $R_1$  einen hydroxyhaltigen Rest der allgemeinen Formel IIa,  
 $R_2$  einen Rest der allgemeinen Formel III



(IIa:  $R_7 = H$ )

(III)

(IIb:  $R_7 = C_1 - C_6$ )

$R_3$  einen Rest der allgemeinen Formel IIb,  $R_4 = R_1$  oder  $R_3$ ;  
 $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  ein H-Atom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6  
C-Atomen,  $m = 0$  bis 4 und  $n = 1$  bis 4 bedeuten.  
Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstel-  
lung der Gemische und deren Verwendung als reaktive  
Flammschutzmittel in Polyurethanschäumen.

DE 43 42 972 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 95 608 025/228

11/31

BEST AVAILABLE COPY

## DE 43 42 972 A1

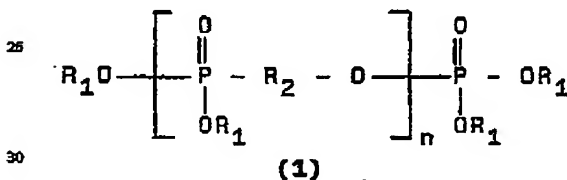
## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Gemische Hydroxyalkoxygruppen tragender oligomerer Phosphorsäureester sowie ihre Herstellung und Verwendung als reaktive Flammenschutzmittel in Polyurethanschäumen.

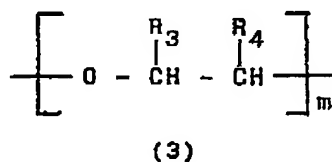
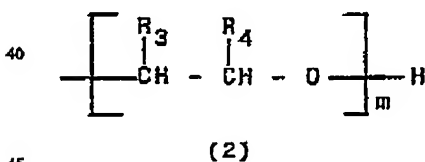
Die Verwendung von Polyurethanschäum ist in Einsatzgebieten, die hohe Anforderungen an das Brandverhalten der eingesetzten Materialien stellen (z. B. Automobilinnenausstattungen und Bausolierungen), nur mit Hilfe des zusätzlichen Einsatzes von Flammenschutzmitteln möglich. Ein Großteil dieser Flammenschutzmittel, wie beispielsweise Tris(2-chlorethyl)phosphat, Tris(chlorisopropyl)phosphat, Tris(2,3-dichlorpropyl)phosphat sowie Tetrais(2-chlorethyl)ethylendiphosphat, werden als Additive eingelagert, was bei thermischer Belastung zu deren teilweiser Emigration führen kann. Dieser nachteilige Effekt, der vor allem bei offenzelligen Schäumen eine erhebliche Rolle spielt, verursacht nicht nur mit der Zeit des Nachlassens der Flammenschutzwirkung und damit die Erhöhung des einzusetzenden Flammenschutzmittelanteils, sondern führt auch zur Kontamination der Umgebung des Produktes. So tragen solche additiven Zusätze beispielsweise zum sogenannten "Fogging", der Kondensation von verdampften flüchtigen Bestandteilen aus der Kraftfahrzeuginnenausstattung an der Windschutzscheibe bei. Diese Erscheinung kann nach DIN 75 201 quantitativ erfaßt werden.

Eine wesentliche Verbesserung in dieser Hinsicht bedeutet die Verwendung reaktiver (statt additiver) Flammenschutzmittel; im Falle von Polyurethan z. B. von phosphor- und chlorhaltigen Polyolen, die allein oder im Gemisch mit konventionellen Polyolen mit Polyisocyanaten zur Reaktion gebracht und somit in das Polymergerüst kovalent eingebunden werden.

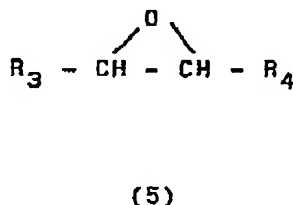
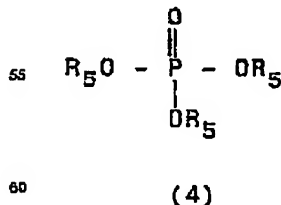
Produkte mit guter Flammenschutzwirkung werden in der DE-PS 20 36 595 beschrieben. Dabei handelt es sich um Gemische oligomerer Phosphorsäureester z. B. der allgemeinen Formel (1)



in denen  $n = 0$  bis 4,  $\text{R}_1$  ein halogenerter Alkyl- oder Arylrest und mindestens ein hydroxylhaltiger Rest der allgemeinen Formel (2) und  $\text{R}_2$  ein Rest der allgemeinen Formel (3) ist, wobei in den Formeln (2) und (3)  $\text{R}_3$  und  $\text{R}_4$  ein Wasserstoffatom oder einen gegebenenfalls chlosubstituierten Alkylrest, und  $m$  eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten.



Die Herstellung der Produkte der Formel (1) erfolgt durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel (4), in der  $\text{R}_5$  ein halogenerter Alkyl- oder Arylrest ist, mit Polyphosphorsäure oder einem Gemisch aus Polyphosphorsäure und Phosphorpentoxid und anschließende Umsetzung mit einem Epoxid der allgemeinen Formel (5).



Nach dem Verfahren der DE-PS 20 36 595 zur Herstellung der Produkte der Formel (1) erhält man in der jeweils ersten Verfahrensstufe Gemische von Polyphosphorsäurepartialestern mit unterschiedlichem Kondensationsgrad und inhomogener Verteilung von Säure- und Estergruppen auf die einzelnen Moleküle, was zur Folge hat, daß etwa 5 bis 25 Masse-% an neutralen Phosphorsäureestern entstehen. Da jedoch lediglich die sauren Ester in der jeweils nachfolgenden zweiten Verfahrensstufe mit Epoxiden Produkte ergeben, die hydroxylhaltige Reste der oben beschriebenen Formel (2) enthalten, ergibt sich zwangsläufig, daß die Endprodukte der

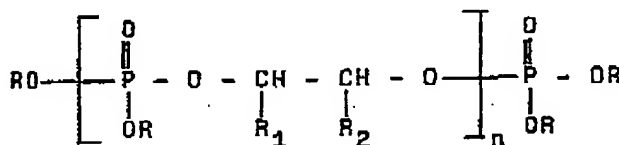
## DE 43 42 972 A1

Formel (1) auch hydroxylfreie Komponenten umfassen. Somit handelt es sich bei den nach der DE-PS 20 36 595 erhaltenen Gemischen bezüglich ihrer Reaktion mit beispielsweise Isocyanaten um Mischungen aus reaktiven und — mit den oben beschriebenen Nachteilen behafteten — "additiven" Produkten, auch wenn gemäß DE-PS 20 36 595 nur der Gemischanteil an hydroxylhaltigen (und somit reaktiven) Estern der Formel (1) beansprucht wird.

Weiterhin wird in der DE-PS 20 36 587 ein Verfahren beschrieben, Reaktionsprodukte der allgemeinen Formel (1) durch Umsetzung von Phosphorpentoxid und/oder Polyphosphorsäure mit halogenierten Alkanolen und Phenolen und mit einem Epoxid der Formel (5) zu erhalten. Das Verfahren der DE-PS 20 36 587 gewährleistet zwar die Herstellung ausschließlich hydroxylhaltiger Produkte, jedoch können auf die dort beschriebene Weise lediglich Gemische von Produkten erhalten werden, die im Durchschnitt gleich viele oder mehr Hydroxyalkoxygruppen als halogenhaltige Reste enthalten, da bei der im ersten Verfahrensschritt stattfindenden Alkoholyse von P—O—P-Gruppierungen jeweils gleichzeitig eine Ester- und eine Säurefunktion (P—O—H-Funktion) erzeugt werden, wobei letztere im zweiten Verfahrensschritt zu einem hydroxylhaltigen Rest abreagiert. Solche Gemische eignen sich aufgrund des daraus resultierenden hohen Gehaltes an Hydroxygruppen [mindestens 50 Mol-% der Reste R<sub>1</sub> in Formel (1)] jedoch nur bedingt als Flammenschutzmittel für Polyurethan-Weichschäume.

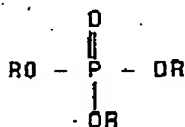
Den in den DE-PS 20 36 595 und DE-PS 20 36 587 beschriebenen Gemischen ist über die erwähnten Nachteile hinaus gemeinsam, daß sie zur Erreichung der geforderten Flammschutzeffektivität als wesentlichen Bestandteil Halogene in gebundener Form enthalten. Dies ist von Nachteil, da halogenhaltige Produkte im Brandfalle korrosive Halogenwasserstoffe und unter bestimmten Umständen toxische Zersetzungsprodukte freisetzen können.

In der US-Patentschrift 43 82 042 wird die Herstellung von oligomeren Phosphorsäureestern der Formel (6) beschrieben, in denen n = 0 bis 10, R ein Alkyl- oder Haloalkylrest (C1—C10) ist, und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> Wasserstoffatome oder Alkyl- oder Haloalkylreste (C1—C10) sind.

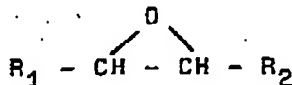


(6)

Die Herstellung der Produkte der Formel (6) erfolgt durch sukzessive Umsetzung von Phosphorpentoxid mit einem Orthophosphorsäureester der Formel (7), wobei R die oben beschriebene Bedeutung hat, sowie mit einem Epoxid der allgemeinen Formel (8), in dem R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> die obengenannte Bedeutung besitzen. Nach diesem Verfahren hergestellte Produkte enthalten somit keine hydroxylhaltigen Reste und sind demnach nur als additive Flammenschutzmittel einsetzbar.



(7)



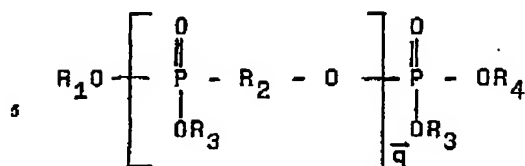
(8)

Die selektive Hydrolyse von P—O—P-Gruppierungen in Polyphosphorsäureestern mit Wasser ist bekannt (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. XII/2, S. 942).

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand nun darin, neue Produkte zu entwickeln, die reaktiv (= einbaufähig) und halogenfrei sind und gleichzeitig eine hohe permanente Flammschutzeffizienz beim Einsatz in Polyurethanschaum besitzen.

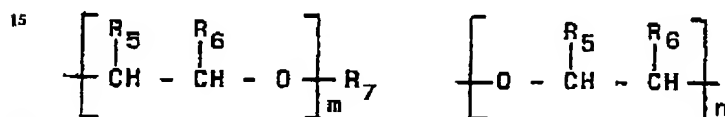
Gelöst wird diese Aufgabe durch die Auffindung von Gemischen Hydroxyalkoxygruppen tragender oligomerer Phosphorsäureester der allgemeinen Formel I.

## DE 43 42 972 A1



(I)

worin  $\bar{q}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0,5 bis 10,  $R_1$  einen hydroxyhaltigen Rest der allgemeinen Formel IIa,  $R_2$  einen Rest der allgemeinen Formel III

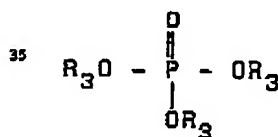
(IIa:  $R_7 = H$ )

(III)

(IIb:  $R_7 = C_1-C_6$ )

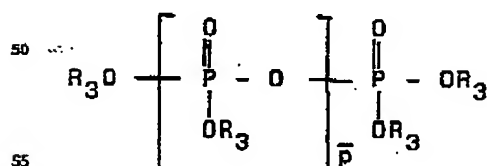
$R_3$  einen Rest der allgemeinen Formel IIb,  $R_4 = R_1$  oder  $R_3$ ;  $R_5$ ,  $R_6$  und  $R_7$  ein H-Atom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,  $m = 0$  bis 4 und  $n = 1$  bis 4 bedeuten.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein mögliches Verfahren zur Herstellung der beschriebenen neuen Gemische Hydroxyalkoxygruppen tragender oligomerer Phosphorsäureester, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man in einer ersten Stufe einen oder mehrere ortho-Phosphorsäureester der allgemeinen Formel IV



(IV)

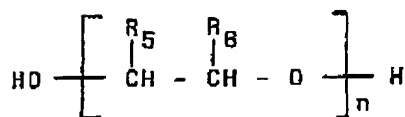
mit Phosphorpentoxid im Molverhältnis (2,1 bis 3,5) : 1,0 bei einer Temperatur von 20 bis 180°C innerhalb von 0,5 bis 72 Stunden in an sich bekannter Weise umgesetzt, in dem erhaltenen Polyphosphorsäureestergemisch der allgemeinen Formel V, worin  $\bar{q}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 4 bis 60 bedeutet,



(V)

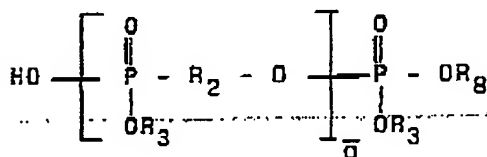
in einer zweiten Stufe durch Zugabe von Wasser oder einem Glykol der allgemeinen Formel VI

DE 43 42 972 A1



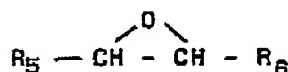
(VI)

wobei  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  und  $n$  die obengenannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von 20 bis 100°C selektiv die P—O—P-Bindungen partiell hydrolysiert oder glykolytisch und das dabei entstehende Gemisch von Polyphosphorsäurepartialestern der allgemeinen Formel VII,



(VII)

worin  $\text{R}_2$  die obengenannte Bedeutung hat oder gleich null ist,  $q$  eine verringerte durchschnittliche Kettenlänge von nur noch 0,5 bis 10 bedeutet und  $\text{R}_3$  die Bedeutung von  $\text{R}_3$  hat oder ein H-Atom darstellt, in einer dritten Stufe mit einem Epoxid der allgemeinen Formel VIII bei einer Temperatur von 20 bis 180°C umgesetzt.



(VIII)

Darüber hinaus kann das Verfahren der Erfindung wahlweise und bevorzugt dadurch gekennzeichnet sein, daß

- die Umsetzung während der ersten Stufe bei einer Temperatur von 60 bis 120°C innerhalb von 0,5 bis 6 Stunden erfolgt;
- man die Partialhydrolyse der zweiten Stufe bei 50 bis 80°C durchführt;
- man in der zweiten Stufe für die Partialhydrolyse 0,2 bis 1,5 Mol Wasser je 1 Mol in der ersten Stufe eingesetzten Ortho-Phosphorsäureester der Formel (IV) zugebt;
- die Umsetzung in der ersten Stufe in Gegenwart von 0,1 bis 2 Masse-% Phosphoriger Säure  $\text{H}_3\text{PO}_3$  berechnet auf die Gesamtmenge der Ausgangsstoffe der ersten Stufe, erfolgt;
- die Umsetzung während der dritten Stufe bei einer Temperatur von 70 bis 140°C erfolgt.

Bevorzugte Ausgangsstoffe der Formel IV für die erste Verfahrensstufe sind solche mit  $\text{R}_3$  = Methyl, Ethyl, Butyl und Butoxyethyl, wobei insbesondere Methyl und Ethyl geeignet sind. Als Epoxide der Formel (VIII) kommen vorzugsweise solche in Frage, in denen  $\text{R}_5$  und  $\text{R}_6$  ein Wasserstoff- oder Methylradikal bedeuten, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid.

Die Zusammensetzung des erfindungsgemäß bereitgestellten Gemisches aus nahezu ausschließlich hydroxylhaltigen Komponenten wird durch folgende Vorgehensweise erreicht. In der ersten Verfahrensstufe wird ein Molverhältnis der Ausgangsstoffe von (2,1 bis 3,5) zu 1 (Produkte der Formel IV :  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) gewählt, wobei man überwiegend Polyphosphorsäureester der Formel V mit hohen durchschnittlichen Kondensationsgraden ( $p = 4$  bis 60) erhält. Durch die in der zweiten Stufe folgende partielle Hydrolyse bzw. Glykolyse der Polyphosphorsäureester wird durch die eintretende selektive Spaltung von P—O—P-Bindungen der durchschnittliche Kondensationsgrad  $q$  auf  $\leq 10$ , vorzugsweise auf 2 bis 5 reduziert. Größere mittlere Kettenlängen führen zu hohen Viskositäten der Endprodukte, was anwendungstechnische Probleme (Dosierung) verursacht; niedrige mittlere Kettenlängen bedingen relativ niedrige Phosphorgehalte im Endprodukt, was zu Einbußen in der Flammgeschutzeffektivität führt. Es handelt sich bei den entstehenden Produkten um saure Ester der Formel VII, die in der dritten Verfahrensstufe zu den gewünschten Hydroxyalkoxygruppen tragenden Komponenten der Formel I abreagieren.

Das Verfahren der Erfindung erlaubt durch Variation der Art und Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe die

## DE 43 42 972 A1

Herstellung eines breiten Spektrums von Produkten. Es ist somit geeignet, speziellen Anforderungen z. B. bezüglich der durchschnittlichen Kettenlänge, der Hydroxylzahl, des Phosphorgehaltes sowie der Viskosität gerecht zu werden.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung der beschriebenen neuen Gemische Hydroxyalkoxygruppen tragender oligomerer Phosphorsäureester als reaktive Flammenschutzmittel in Polyurethanschäumen.

## Beispiel 1

In einem Reaktor ausgestattet mit Rührer, Thermometer, Gaseinleitungsrohr und Rückflußkühler, wurden 700 g (3.84 mol) Triethylphosphat und 10.8 g Phosphorige Säure vorgelegt. Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wurden unter starkem Rühren 454.5 g (1.6 mol)  $P_4O_{10}$  so hinzugefügt, daß die Temperatur 40°C nicht überstieg. Anschließend wurde zunächst eine Stunde auf 60°C, dann 5 Stunden auf 90°C erhitzt. Die abgekühlte, gelbliche Reaktionsmischung wurde unter externer Eiskühlung so langsam mit 34.6 g (1.92 mol) Wasser versetzt, daß die Reaktionstemperatur maximal 70°C erreichte. Nach 1 h Rühren bei 70°C wurde bei einer Temperatur von 130 bis 140°C Ethylenoxid eingeleitet, bis starker Rückfluß in dem mit Methanol und Trockeneis beschickten Kühler zu beobachten war. Nach 1 h Nachreaktion bei 130 bis 140°C wurde der verbliebene Ethylenoxid-Überschuß mittels Durchleiten eines starken Stickstoffstroms aus dem Reaktionsgemisch entfernt. So wurden 1813 g einer schwach gelblichen Flüssigkeit mit einer Brookfield-Viskosität von 1570 mPa·s (25°C), einer Säurezahl von 0.9 mg KOH/g sowie einer Hydroxylzahl von 125 mg KOH/g erhalten. Das Produkt (Formel I) mit  $\bar{q} = 3$ ,  $R_3 = \text{Ethyl}$  ( $m = 0$ ,  $R_7 = \text{Ethyl}$ ),  $R_5$  und  $R_6 = H$ , enthielt 17.7% Phosphor (Masse-%).

## Beispiel 2

In einem Reaktionsgefäß analog Beispiel 1 wurden 560 g (3.08 mol) Triethylphosphat, 9.1 g Phosphorige Säure, 384 g (1.35 mol)  $P_4O_{10}$ , 19.9 g (1.1 mol) Wasser und Ethylenoxid entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift umgesetzt. Es wurden 1406 g einer schwach gelblichen Flüssigkeit mit einer Brookfield-Viskosität von 3250 mPa·s (25°C), einer Säurezahl von 0.9 mg KOH/g sowie einer Hydroxylzahl von 95 mg KOH/g erhalten. Das Produkt (Formel I) mit  $\bar{q} = 3$ ,  $R_3 = \text{Ethyl}$  ( $m = 0$ ,  $R_7 = \text{Ethyl}$ ),  $R_5$  und  $R_6 = H$ , enthielt 19.0% Phosphor (Masse-%).

## Beispiel 3

In einem Reaktionsgefäß analog Beispiel 1 wurden 560 g (3.08 mol) Triethylphosphat, 3.5 g Phosphorige Säure, 410 g (1.44 mol)  $P_4O_{10}$ , 76.4 g (4.24 mol) Wasser und Ethylenoxid entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift umgesetzt. Es wurden 2069 g einer schwach gelblichen Flüssigkeit mit einer Brookfield-Viskosität von 500 mPa·s (25°C), einer Säurezahl von 0.4 mg KOH/g sowie einer Hydroxylzahl von 225 mg KOH/g erhalten. Das Produkt (Formel I) mit  $\bar{q} = 1$ ,  $R_3 = \text{Ethyl}$  ( $m = 0$ ,  $R_7 = \text{Ethyl}$ ),  $R_5$  und  $R_6 = H$ , enthielt 13.3% Phosphor (Masse-%).

## Beispiel 4

In einem Reaktionsgefäß analog Beispiel 1 wurden 700 g (5.0 mol) Trimethylphosphat, 50 g Phosphorige Säure, 591.1 g (2.08 mol)  $P_4O_{10}$  und 45.9 g (2.55 mol) Wasser entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift umgesetzt. Anschließend wurde bei einer Temperatur von 70 bis 80°C Ethylenoxid eingeleitet, bis starker Rückfluß in dem mit Methanol und Trockeneis beschickten Kühler zu beobachten war. Nach 1 h Nachreaktion bei 70 bis 80°C wurde der verbliebene Ethylenoxid-Überschuß mittels Durchleiten eines starken Stickstoffstroms aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Es wurden 2280 g einer schwach gelblichen Flüssigkeit mit einer Brookfield-Viskosität von 1920 mPa·s (25°C), einer Säurezahl von 0.5 mg KOH/g sowie einer Hydroxylzahl von 122 mg KOH/g erhalten. Das Produkt (Formel I) mit  $\bar{q} = 3$ ,  $R_3 = \text{Methyl}$  ( $m = 0$ ,  $R_7 = CH_3$ ),  $R_5$  und  $R_6 = H$ , enthielt 18.2% Phosphor (Masse-%).

## Beispiel 5

In einem Reaktionsgefäß analog Beispiel 1 wurden 280 g (1.05 mol) Tributylphosphat, 15 g Phosphorige Säure, 124.4 g (0.44 mol)  $P_4O_{10}$  und 9.5 g (0.53 mol) Wasser entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift umgesetzt. Anschließend wurde bei einer Temperatur von 70 bis 80°C Ethylenoxid eingeleitet, bis starker Rückfluß in dem mit Methanol und Trockeneis beschickten Kühler zu beobachten war. Nach 1 h Nachreaktion bei 100°C wurde der verbliebene Ethylenoxid-Überschuß mittels Durchleiten eines starken Stickstoffstroms aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Es wurden 620 g einer schwach gelblichen Flüssigkeit mit einer Brookfield-Viskosität von 260 mPa·s (25°C), einer Säurezahl von 0.7 mg KOH/g sowie einer Hydroxylzahl von 161 mg KOH/g erhalten. Das Produkt (Formel I) mit  $\bar{q} = 3$ ,  $R_3 = \text{Butyl}$  ( $m = 0$ ,  $R_7 = \text{Butyl}$ ),  $R_5$  und  $R_6 = H$ , enthielt 14.8% Phosphor (Masse-%).

## Beispiel 6

In einem Reaktionsgefäß analog Beispiel 1 wurden 350 g (0.88 mol) Tris(butoxyethyl)phosphat, 2.5 g Phosphorige Säure, 104 g (0.37 mol)  $P_4O_{10}$ , 7.9 g (0.44 mol) Wasser und Ethylenoxid entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift umgesetzt. Es wurden 598 g einer braunen Flüssigkeit mit einer Brookfield-Viskosität

## DE 43 42 972 A1

von 350 mPa·s (25°C), einer Säurezahl von 0,2 mg KOH/g sowie einer Hydroxylzahl von 225 mg KOH/g erhalten. Das Produkt (Formel I) mit  $\bar{q} = 3$ ,  $R_3 =$  Butoxyethyl ( $m = 1$ ,  $R_7 =$  Butyl),  $R_5$  und  $R_6 =$  H, enthält 12,3% Phosphor (Masse-%).

## Beispiel 7

In einem Reaktionsgefäß analog Beispiel 1 wurden 700 g (3,84 mol) Triethylphosphat, 10,8 g Phosphorige Säure, 454,5 g (1,6 mol)  $P_4O_{10}$  entsprechend der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift umgesetzt. Anschließend wurde die abgekühlte gelbliche Reaktionsmischung unter externer Eiskühlung so langsam mit 119,2 g (1,92 mol) Ethylenglykol versetzt, daß die Reaktionstemperatur maximal 70°C erreichte. Nach 1 h Rühren bei 70°C wurde bei einer Temperatur von 130 bis 140°C Ethylenoxid eingeleitet, bis starker Rückfluß in dem mit Methanol und Trockeneis beschickten Kühler zu beobachten war. Nach 1 h Nachreaktion bei 130 bis 140°C wurde der verbliebene Ethylenoxid-Überschuß mittels Durchleiten eines starken Stickstoffstroms aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Es wurden 1801 g einer schwach gelblichen Flüssigkeit mit einer Brookfield-Viskosität von 1420 mPa·s (25°C), einer Säurezahl von 0,7 mg KOH/g sowie einer Hydroxylzahl von 130 mg KOH/g erhalten. Das Produkt (Formel I) mit  $\bar{q} = 3$ ,  $R_3 =$  Ethyl ( $m = 0$ ,  $R_7 =$  Ethyl),  $R_5$  und  $R_6 =$  H, enthält 17,6% Phosphor (Masse-%).

## Beispiel 8

Das Produkt gemäß Beispiel 1 wurde in einen Polyurethanweichschaum folgender Formulierung (Gewichtsteile) inkorporiert:

100 Teile Polyetherpolyol (\*Caradol 48-2, Shell)  
7,5 Teile Produkt aus Beispiel 1  
4,0 Teile Wasser  
0,4 Teile Dimethylethanolamin  
0,2 Teile Zinnoctoat (\*Desmorapid SO, Bayer)  
1,0 Teile Silicostabilisator (\*Tegostab B 3640, Goldschmidt)  
51 Teile Toluylendiisocyanat (\*Desmodur T 80, Bayer).

Zur Herstellung des Versuchsschaumes wurden alle Komponenten — mit Ausnahme des Toluylendiisocyanates — intensiv vermischt und anschließend mit diesem versetzt. Nach einer Startzeit von 15 sec, einer Steigzeit von 150 sec und einer Nachbehandlung von 15 min bei 140°C Umluft wurde ein Polyurethan-Weichschaum mit einem Raumgewicht von 29 kg/m<sup>3</sup> erhalten.

## Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

Analog zu Rezeptur und Herstellvorschrift in Beispiel 8 wurde ein Versuchsschaum mit 7,5 Gewichtsteilen, berechnet auf eingesetztes Polyol, eines Produktes gemäß Beispiel 1 der DE-PS 20 36 595 hergestellt. Nach einer Startzeit von 22 sec, einer Steigzeit von 134 sec und einer wie oben beschriebenen Nachbehandlung wurde ein Polyurethan-Weichschaum mit einem Raumgewicht von 27 kg/m<sup>3</sup> erhalten.

Zur Ermittlung der Flammpfestigkeit der Versuchsschäume gemäß Beispiel 8 (Schaum A) und Vergleichsbeispiel 9 (Schaum B) wurden die Sauerstoffindizes (LOI) nach ASTM-D-2863-77 bestimmt und der amerikanische Test FMVSS-302 (FMVSS = Federal Motor Vehicle Safety Standard) durchgeführt.

Gemäß DIN 75201-G wurden die Schäume bezüglich ihres Foggingverhaltens geprüft.  
Folgende Resultate wurden erhalten:

## DE 43 42 972 A1

	Schaum A (erfindungsgemäß)	Schaum B (Vergleich)
5 Sauerstoffindex (ASTM-D-2863-77)	22.5	23.0
10 FMVSS 302:		
Klassifizierung:	SE <sup>1)</sup>	SE <sup>1)</sup>
15 mittlere Brandstrecke	22 mm	24 mm
20 Fogging-Wert G (DIN 75201 G)	0.6 mg	2.7 mg

1) Selbstverlöschend nach einer mittleren Brandstrecke von < 38 mm.

Die Tabelle zeigt deutlich die hervorragende Eignung der erfindungsgemäß hergestellten Produkte bezüglich ihrer Verwendung als reaktive Flammenschutzmittel für Polyurethanschäume. Während die ausgezeichneten flammhemmenden Eigenschaften zwar auch von den bekannten Produkten gemäß den DE-PS 20 36 587 und 20 36 595 erzielt werden können, dokumentiert sich die Überlegenheit der nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Produkte dadurch, daß diese Effektivität ohne den Einsatz von Halogen erreicht wird sowie durch den deutlich reduzierten Fogging-Wert, der die drastisch erhöhte Migrationsbeständigkeit zum Ausdruck bringt.

## Beispiele 10 bis 15

Nach folgender allgemeiner Rezeptur (Gewichtsteile) wurden Polyurethanhartschäume mit Raumgewichten von 30 bis 35 kg/m<sup>3</sup> hergestellt:

- 100 Teile Polyetherpolyol (®Caradol 585-8, Shell) variable Teile Flammenschutzmittel
- 3.0 Teile Wasser
- 2.5 Teile Katalysator (Dimethylcyclohexylamin)
- 2.0 Teile Siliconstabilisator (®DC 193, Dow Corning GmbH)
- variable Teile Treibmittel (R 141 b)
- variable Teile Polyisocyanat (®Caradate 30, Shell), NCO-Index: 110.

Zur Beurteilung der Flammwidrigkeit wurden Brandtests nach DIN 4102 Teil 1 durchgeführt. Für PUR-Hartschäume, die in Deutschland als Baustoffe (Dämmstoffe) eingesetzt werden sollen, ist die Einstufung in die Klasse DIN 4102-B2 verbindlich vorgeschrieben.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Brandtests zusammengefaßt:

## DE 43 42 972 A1

Beispiel	Flammschutzmittel	Menge (php) <sup>1)</sup>	DIN 4102	
			Flammenhöhe (mm) <sup>2)</sup>	Klasse
10	Produkt gemäß Beispiel 1	10	> 150	B3
11	Produkt gemäß Beispiel 1	20	135-150	B2
12	Produkt gemäß Beispiel 1	30	< 135	B2
13	Tris(chlorisopropyl)phosphat	10	> 150	B3
14	Tris(chlorisopropyl)phosphat	20	> 150	B3
15	Tris(chlorisopropyl)phosphat	30	135-150	B2

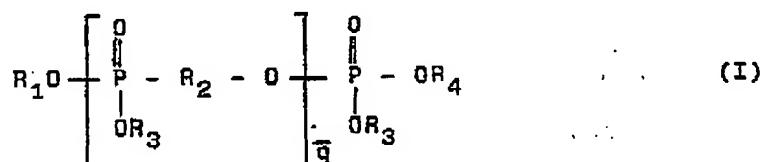
1) php = parts per 100 parts of polyol

2) Mittelwert aus 5 Einzelmessungen

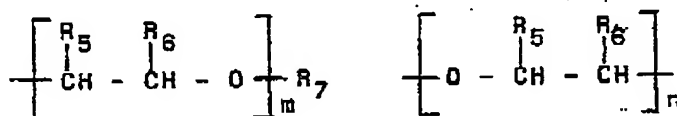
Die Versuche mit dem Produkt aus Beispiel 1 zeigen dessen hervorragende Eignung als halogenfreies, reaktives Flammschutzmittel für Polyurethanhartschäume. Bereits mit 20 php erreicht man eine DIN 4102-B2-Einstufung, was bei Verwendung des in großtechnischem Maße eingesetzten Tris(chlorisopropyl)phosphats erst bei einer Dosierung von 30 php erreicht wird. Die Verwendung von Tris(chlorisopropyl)phosphat als Flammschutzmittel in Polyurethanhartschäumen ist in der DE-AS 16 94 430 beschrieben.

#### Patentansprüche

1. Gemische Hydroxyalkoxygruppen tragender oligomerer Phosphorsäureester der allgemeinen Formel I



worin  $q$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 0,5 bis 10,  $R_1$  einen hydroxylhaltigen Rest der allgemeinen Formel IIa,  $R_2$  einen Rest der allgemeinen Formel III



(IIa:  $R_7 = H$ )

(III)

(IIb:  $R_7 = C_1 - C_6$ )

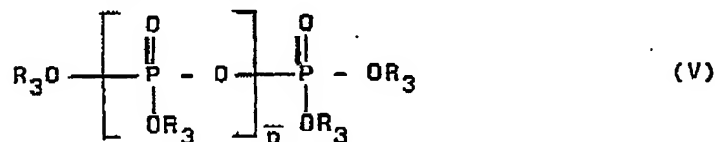
$R_3$  einen Rest der allgemeinen Formel IIb,  $R_4 = R_1$  oder  $R_3$ ;  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_7$  ein H-Atom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen,  $m = 0$  bis 4 und  $n = 1$  bis 4 bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung der Gemische gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Stufe einen oder mehrere ortho-Phosphorsäureester der allgemeinen Formel IV

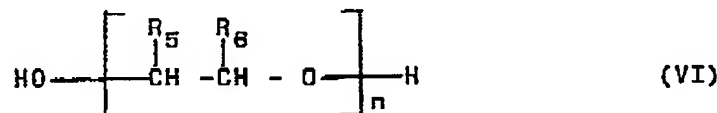
## DE 43 42 972 A1



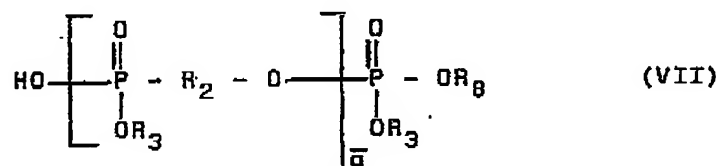
mit Phosphorpentoxid im Molverhältnis (2,1 bis 3,5) : 1,0 bei einer Temperatur von 20 bis 180°C innerhalb von 0,5 bis 72 Stunden in an sich bekannter Weise umgesetzt, in dem erhaltenen Polyphosphorsäureester-  
gemisch der allgemeinen Formel V,



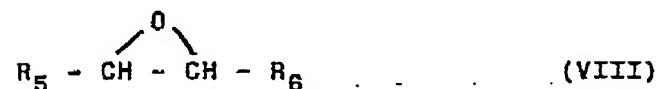
worin  $\bar{p}$  eine durchschnittliche Kettenlänge von 4 bis 60 bedeutet, in einer zweiten Stufe durch Zugabe von Wasser oder einem Glykol der allgemeinen Formel VI,



wobei  $\text{R}_5$ ,  $\text{R}_6$  und  $n$  die obengenannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von 20 bis 100°C selektiv die P—O—P-Bindungen partiell hydrolysiert oder glykolytisch und das dabei entstehende Gemisch von Polyphosphorsäurepartialestern der allgemeinen Formel VII,



worin  $\text{R}_2$  die obengenannte Bedeutung hat oder gleich null ist,  $q$  eine verringerte durchschnittliche Kettenlänge von nur noch 0,5 bis 10 bedeutet und  $\text{R}_3$  die Bedeutung von  $\text{R}_3$  hat oder ein H-Atom darstellt, in einer dritten Stufe mit einem Epoxid der allgemeinen Formel VIII bei einer Temperatur von 20 bis 180°C umgesetzt.



3. Verwendung der Gemische gemäß Anspruch 1 als reaktive Flammenschutzmittel in Polyurethanschäumen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**